



J1017 U.S. PTO
10/044099
01/10/02

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

14 AOUT 2001

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

The first part of the paper discusses the importance of the research and the objectives of the study. It highlights the need for a comprehensive understanding of the subject matter and the role of the researcher in this process. The second part of the paper presents the methodology used in the study, including the data collection methods and the analysis techniques. The third part of the paper discusses the results of the study and the conclusions drawn from the data. The final part of the paper provides a summary of the findings and offers suggestions for future research.

The research was conducted in a systematic and rigorous manner, following the principles of scientific inquiry. The data was collected from a large sample of participants, and the results were analyzed using advanced statistical techniques. The findings of the study are presented in a clear and concise manner, allowing for a thorough understanding of the subject matter. The conclusions drawn from the data are based on a careful analysis of the results and are supported by the evidence.

The study has several strengths, including a large sample size and the use of advanced statistical techniques. However, there are also some limitations to the study, such as the potential for bias in the data collection process. Despite these limitations, the study provides valuable insights into the subject matter and offers a solid foundation for future research.

In conclusion, the study has shown that the research is a complex and multifaceted process that requires a thorough understanding of the subject matter and the role of the researcher. The findings of the study are presented in a clear and concise manner, allowing for a thorough understanding of the subject matter. The conclusions drawn from the data are based on a careful analysis of the results and are supported by the evidence.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

2 FEB 2001 REMISE DES PIÈCES DATE 29 INPI LYON LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI -2 FEB. 2001 Vos références pour ce dossier (facultatif) 81745		Réservé à l'INPI 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE • Anne-Claire HONORE KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON-SUR-SAONE Cédex •	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE RECYCLAGE DES EAUX DE LAVAGE ISSUES DU TRAITEMENT D'UN FILM			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		EASTMAN KODAK COMPANY	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	343 State Street	
	Code postal et ville	ROCHESTER - New York 14650-2201	
Pays		Etats-Unis d'Amérique	
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 28.02.2001 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0101379 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260839	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			81745		
6 MANDATAIRE					
Nom			HONORE		
Prénom			Anne-Claire		
Cabinet ou Société			KODAK INDUSTRIE		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			PG 9121		
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle			
	Code postal et ville	71102	CHALON-SUR-SAONE Cédex		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			03 85 99 71 43		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			03 85 99 10 11		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Anne-Claire HONORE - Mandataire			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI D. GIRAUD		

PROCEDE DE RECYCLAGE DES EAUX DE LAVAGE ISSUES DU TRAITEMENT D'UN FILM

La présente invention concerne le traitement de films comprenant une couche dorsale à base de particules de carbone, et en particulier le recyclage des eaux de lavage issues d'un passage d'un tel film dans une cuve de lavage pour éliminer ladite
5 couche dorsale.

Certains films, et en particulier les films ciné, comportent une protection anti-halo sous la forme d'une couche dorsale éliminable, constituée d'une première couche contenant des particules de carbone et d'une seconde couche de cire. Ladite première
10 couche est obtenue par couchage d'une dispersion, en milieu solvant, de particules de carbone dans un liant soluble en milieu alcalin, l'acétophtalate de cellulose. Après avoir joué son rôle de protection anti-halo, la couche dorsale est éliminée, après un passage dans un prébain dans lequel elle se ramollit suffisamment, par rinçage dans une cuve de premier lavage, avant le développement du film. Le dispositif de rinçage
15 utilise d'une manière générale des jets d'eau dont l'action peut être combinée à l'action de rouleaux à brosses. Le débit de ces jets d'eau est important (100 l/h à 150 l/h), ce qui entraîne une grande consommation d'eau dans cette étape de traitement. De plus, les eaux de lavage entraînent les particules dont elles se chargent, notamment les particules de carbone, de l'acétophtalate de cellulose ou des particules
20 de cire. Ces eaux chargées présentent une turbidité élevée, un pH supérieur à 8 et une coloration rose à marron en fonction du saisonnement. Jusqu'à présent, ces eaux de lavage ne sont pas traitées en général, et sont rejetées telles quelles. Or, de nouvelles normes obligent notamment à diminuer la consommation d'eau pour les traitements photographiques et interdisent de rejeter les eaux usées directement dans les égouts
25 sans traitement préalable, tel qu'ajustement de pH et filtration. Par ailleurs, une majeure partie des particules de carbone doit avoir été éliminée pour pouvoir réutiliser les eaux de lavage sans aucun impact sur les caractéristiques sensitométriques du film. Cette élimination des particules de carbone doit se faire avec un rendement élevé et sans être au détriment du matériel de filtration utilisé.

30 Un objet de la présente invention est de disposer d'un procédé de traitement répondant aux problèmes évoqués ci-dessus et permettant de recycler les eaux de lavage chargées notamment en particules de carbone avec un rendement élevé.

Un autre objet est de fournir un procédé de traitement permettant de diminuer fortement la consommation d'eau.

Un autre objet est d'obtenir de l'eau recyclée incolore dépourvue de particules de carbone, de colorants et de matière polymérique, pouvant être réutilisée dans le procédé de traitement sans nuire aux qualités des films traités.

Ces objets et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne un
5 procédé de recyclage des eaux de lavage issues du traitement d'un film comprenant notamment le traitement dans un prébain suivi d'un lavage pour éliminer la couche dorsale à base de particules de carbone, dans lequel on filtre lesdites eaux de lavage pour éliminer au moins lesdites particules de carbone par ultrafiltration en utilisant une membrane d'ultrafiltration hydrophile dont la surface est chargée électriquement.

10 Les membranes d'ultrafiltration hydrophiles chargées électriquement utilisées dans le procédé de l'invention sont des membranes qui présentent un angle de mouillage inférieur à 70° et de préférence compris entre 10 et 60° .

Dans un mode de réalisation préféré, on utilise une membrane d'ultrafiltration hydrophile présentant une surface membranaire chargée positivement pour éliminer les
15 colorants en plus des particules de carbone.

Le procédé selon l'invention permet d'éliminer des eaux de lavage notamment les particules de carbone, les eaux pouvant alors être recyclées avec un rendement élevé.

D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description ci-après, en
20 référence au dessin dans lequel:

- la Figure 1 représente un mode de mise en oeuvre particulier du procédé de la présente invention.

Le procédé selon l'invention peut être particulièrement mis en oeuvre au cours du traitement des films Eastman Color Negative® et Eastman Color Positive®
25 commercialisés par Eastman Kodak. Ces films, destinés au cinéma, présentent en effet une couche dorsale, contenant des particules de carbone, cette couche étant éliminable par passage dans un prébain puis lavage mis en oeuvre au début du processus de développement.

Dans le cadre de la présente invention, on réalise de préférence l'ultrafiltration au
30 moyen d'un module d'ultrafiltration tangentielle, dans lequel la solution est pompée à grande vitesse le long de la membrane d'ultrafiltration. Il est toutefois possible d'utiliser un module d'ultrafiltration frontale, dans lequel la solution est pompée, sous une pression plus forte, perpendiculairement à la membrane. La pression de filtration est ajustée pour obtenir le meilleur compromis en terme de flux du filtrat.

Les membranes hydrophiles utilisées dans le procédé de l'invention sont à base d'un polymère hydrophile, tel que les polymères et copolymères à base d'acrylonitrile, d'acide acrylique, et l'acétate de cellulose. Selon l'invention, elles doivent également présenter des charges de surface dues à la présence, en surface de la membrane, de
5 groupes fonctionnels chargés électriquement déjà présents ou introduits par copolymérisation de monomère fonctionnalisé ou par greffage en surface. Les membranes d'ultrafiltration hydrophiles présentant une surface membranaire chargée négativement comportent des chaînes hydrophiles présentant un groupement chargé négativement, tel que sulfonate, carboxylate, phosphate. Les membranes d'ultrafiltration
10 hydrophiles présentant une surface membranaire chargée positivement comportent des chaînes hydrophiles présentant un groupement chargé positivement, tel que ammonium ou amine substituée.

Une analyse des eaux de lavage montre que les particules contenues dans ces eaux de lavage, relativement au traitement des produits Eastman Color Negative®,
15 présentent une taille comprise entre $0,2 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$, la taille moyenne des particules étant de $0,41 \mu\text{m}$.

On utilise avantageusement dans le procédé de l'invention des membranes d'ultrafiltration hydrophiles chargées électriquement présentant un seuil de coupure compris entre 40 et 50kD.

20 Ces membranes d'ultrafiltration permettent un flux du perméat élevé pour un seuil de coupure relativement bas. Ainsi, on élimine également des eaux de lavage les matières polymériques, telles que les particules de cire ou l'acétophthalate de cellulose, présentes dans la couche dorsale.

Pour éliminer les particules de carbone selon l'invention, la membrane
25 d'ultrafiltration hydrophile peut présenter une surface membranaire chargée positivement ou négativement comme on l'a vu ci-dessus.

D'une manière particulièrement avantageuse, on utilise une membrane hydrophile présentant une surface membranaire chargée positivement, pour laquelle les particules de carbone présentent une faible adhésion. Ce mode de réalisation du
30 procédé de l'invention permet de retenir et d'éliminer toutes les particules de carbone tout en garantissant une faible tendance au colmatage de la membrane d'ultrafiltration et une meilleure durée de vie pour l'équipement.

De plus, la membrane d'ultrafiltration hydrophile présentant une surface membranaire chargée positivement adsorbe à sa surface les colorants présents dans les
35 eaux de lavage. Ce mode de réalisation du procédé de l'invention permet de décolorer

entièrement les eaux de lavage. Ainsi, les éventuels problèmes de teinte résiduelle sont supprimés. La membrane d'ultrafiltration, après la mise en oeuvre du procédé de l'invention, est alors colorée. L'état initial de la membrane peut être retrouvé en éliminant les colorants adsorbés grâce à un simple rinçage à l'aide d'une solution d'acide
5 chlorhydrique 1N, sans aucun impact sur les performance de la membrane d'ultrafiltration.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, on peut effectuer une préfiltration, par exemple par filtration sur un filtre à base de polypropylène, avant le traitement par ultrafiltration pour éliminer les particules de dimensions importantes.

10 Un exemple de mise en oeuvre du procédé selon l'invention est illustré à la figure 1, montrant le fonctionnement en circuit fermé de l'unité d'ultrafiltration. Le film à traiter (non représenté) est introduit dans l'installation de traitement qui comprend, avant l'étape de développement, un prébain (non représenté) dans lequel circule le film pour ramollir la couche dorsale, et une cuve de premier lavage 10 dans
15 laquelle la couche dorsale est éliminée par rinçage au moyen de jets d'eau créés par des buses 11. Le trop-plein de la cuve de premier lavage 10 est envoyé au moyen d'une pompe de transfert 13 dans une cuve intermédiaire 14 équipée d'une purge 15. Les eaux de lavage 16 contenues dans la cuve intermédiaire 14 sont envoyées au moyen d'une pompe 17 basse pression (1 à 10 bars), contrôlée par un système
20 d'asservissement 18, dans le module d'ultrafiltration 20 équipé d'une membrane hydrophile présentant des charges de surface. Après passage à travers le module 20, on récupère en sortie un rétentat R renvoyé dans la cuve intermédiaire 14 et un perméat P qui correspond aux eaux de lavage recyclées servant à réalimenter en eau la cuve de premier lavage 10. L'installation prévoit un mélangeur 21 permettant de
25 rajouter aux eaux de lavage recyclées provenant du module d'ultrafiltration 20 de l'eau fraîche par ouverture d'une vanne 12. Toutefois, le procédé selon l'invention permet de réutiliser à 100% les eaux de lavage recyclées sans addition supplémentaire d'eau fraîche.

Grâce au procédé de l'invention, les eaux de lavage une fois traitées sont
30 incolores, entièrement dépourvues de particules de carbone et de matières polymériques présentes dans la couche dorsale, telles que la cire et l'acétophthalate de cellulose. Les eaux de lavage sont ensuite recyclées, avec un rendement élevé, dans la cuve de premier lavage pour à nouveau éliminer la couche dorsale du film, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter de l'eau fraîche. Le procédé selon l'invention permet donc de
35 réduire la consommation d'eau d'une manière significative. Le recyclage ne nuit pas

aux propriétés du film obtenu, puisque l'on n'observe aucune modification des propriétés sensitométriques ni aucun défaut physique sur le film.

L'invention est illustrée en détails dans les exemples suivants.

5 EXEMPLE 1 (comparatif)

On prélève un échantillon des eaux de lavage issues du traitement pour éliminer la couche dorsale d'un film Eastman Color Negative® commercialisé par Eastman Kodak. On réalise un traitement par microfiltration puis on traite le perméat obtenu par
10 ultrafiltration sur une membrane d'ultrafiltration à base de céramique (membrane KERASEP® commercialisée par Rhodia Orelis), présentant un seuil de coupure de 15 kD. Les paramètres de ces deux traitements sont indiqués dans le tableau I. Les pressions de filtration sont ajustées en fonction du volume traité pour obtenir le meilleur compromis en terme de flux du perméat.

15 Après avoir appliqué successivement chacun des traitements, on mesure le facteur de transmission du perméat obtenu, par spectrométrie à une longueur d'onde λ égale à 265 nm. Plus le facteur de transmission est élevé, moins il reste de particules de carbone dans le perméat. On note également la couleur du perméat obtenu. Les résultats sont indiqués dans le tableau II.

20

Tableau I

Traitement	Pression (Bars)	Flux du perméat (l/hm ²)
Microfiltration	4,3	464
Ultrafiltration	2,8	167

Tableau II

25

Traitement	Facteur de transmission (%)	Couleur du perméat
Départ	28	Noire
Microfiltration	75	Jaunâtre
Ultrafiltration	89	Jaunâtre

Le tableau II montre que la membrane d'ultrafiltration à base de céramique permet de retenir un grand nombre de particules de carbone mais l'élimination de ces particules de carbone n'est pas totale. De plus, le tableau I montre que la membrane d'ultrafiltration à base de céramique entraîne une très importante diminution du flux du perméat due au colmatage des pores, même après l'étape de microfiltration. On observe en effet un dépôt de particules noires à l'intérieur des canaux de la membrane en céramique. Une telle membrane en céramique ne peut donc pas être utilisée du fait de cette tendance au colmatage.

10 EXEMPLE 2

On prélève un échantillon des eaux de lavage issues du traitement pour éliminer la couche dorsale d'un film Eastman Color Negative® commercialisé par Eastman Kodak. On réalise un traitement par ultrafiltration en utilisant cette fois différentes membranes organiques dont les caractéristiques et les paramètres de traitement sont détaillés dans le tableau III. Ces membranes sont commercialisées par Rhodia Orelis.

On a évalué leur caractère hydrophile en mesurant leur angle de mouillage par la méthode de la lame de Wilhemy. Cette méthode est basée sur la mesure de la force nécessaire pour arracher à un liquide une fine plaque d'un échantillon suspendue à l'un des bras d'une balance et plongeant dans ce liquide. Le liquide est maintenu à 24°C. Au préalable, la tension superficielle du liquide γ est mesurée à l'aide d'une lame de papier filtre pour laquelle $\theta = 0$. L'angle de mouillage est défini par la formule suivante :

$$\cos \theta = \Delta W / P_e \cdot \gamma$$

25 où

ΔW est la variation du poids de la plaque au moment de son contact avec le liquide, et

P_e est le périmètre de la plaque.

Le caractère hydrophobe augmente avec la valeur de l'angle de mouillage.

30 Les membranes à base de copolymères d'acrylonitrile utilisées pour cet exemple présentent une surface membranaire chargée négativement pour les membranes 3038 et 3042 et positivement pour la membrane 3050. La membrane 3038 a, en valeur absolue, une charge de surface proche de celle de la membrane 3050.

On utilise comme module d'ultrafiltration frontale une cellule de Berghof® de 35 capacité de 400 ml (équipement fourni par Prolabo) recevant les différentes membranes

d'ultrafiltration de diamètre égal à 76 mm. La cellule de Berghof®, pourvue d'un agitateur magnétique, est chargée avec 250 ml d'eaux de lavage. Les pressions de filtration sont ajustées pour obtenir le meilleur compromis en terme de flux du perméat.

On mesure le flux du perméat. Les résultats sont reportés dans le tableau III.

5

Tableau III

Membrane	Seuil de coupure kD	Charge électrique	Angle de mouillage	Pression (Bars)	Flux du perméat (l/hm ²)
PVDF ⁽¹⁾ -3065	30-40	0		10	85
PES ⁽²⁾ -3028	10	0	74	18	56
PES-3028	100	0	81,9	6	141
A ⁽³⁾ -3038	40	< 0	50,3	5	334
A ⁽³⁾ -3042	50	< 0	16,8	7	560
A ⁽³⁾ -3050	50	> 0	50,6	5	380

(1) = Polyvinylidène fluoré

10 (2) = Polyéthersulfone

(3) = Copolymères d'acrylonitrile

Toutes les membranes d'ultrafiltration testées permettent d'éliminer complètement les particules de carbone puisqu'aucune particule n'est détectée dans le perméat même avec un taux de récupération élevé (supérieur à 90% en volume).

15 Seules les membranes d'ultrafiltration hydrophiles à base de copolymères d'acrylonitrile présentant une surface membranaire chargée électriquement permettent d'obtenir un flux très élevé avec une faible pression et un seuil de coupure relativement bas. Comme les angles de mouillage varient entre 10 et 60°, ces membranes à base de copolymères d'acrylonitrile présentent un caractère hydrophile, ce qui explique les flux
20 de perméat élevés. Pour une quantité de charges similaire (en valeur absolue), on obtient un angle de mouillage similaire permettant de produire un flux de perméat similaire pour un seuil de coupure similaire. Par ailleurs, plus l'angle de mouillage est faible, plus le flux de perméat est élevé.

25 Pour les membranes neutres à base de PVDF ou PES, les angles de mouillage supérieurs à 70° montrent le caractère hydrophobe de ces membranes. Ce qui entraîne une moins bonne affinité avec l'eau, d'où l'observation d'un flux de perméat plus faible, ce flux étant lié directement au seuil de coupure: un haut débit demande un seuil de coupure

élevé (supérieur à 100 kD) ce qui implique une diminution de la rétention de la matière polymérique (cire, acétophtalate de cellulose) relarguée dans les eaux de lavage. Ces membranes à base de PVDF et PES ne sont donc pas intéressantes pour le traitement des eaux de lavage.

- 5 On évalue le pouvoir de séparation des différentes membranes d'ultrafiltration en notant la couleur du perméat et en mesurant sa DCO (Demande chimique en oxygène) selon la norme AFNOR NF T90-101. Les résultats figurent dans le tableau IV.

- 10 On mesure également l'adhésion des particules de carbone sur la surface membranaire en utilisant une membrane ayant servi pour l'ultrafiltration selon l'invention d'un échantillon de 100 ml d'eaux de lavage dans une cellule de Berghof®, avec un taux de récupération au moins égal à 97%. L'adhésion des particules est déterminée en soumettant la membrane à trois expériences:

- 15 - Test 1: par simple rinçage: la membrane utilisée est immergée dans 500 ml d'eau à température ambiante avec une agitation réduite (inférieure à 50 tours/minute). L'évaluation pour ce test se fait visuellement selon l'échelle de notes suivante:

- 20 1= moins de 10% de particules de carbone éliminées de la surface membranaire
2= moins de 50% de particules de carbone éliminées de la surface membranaire
3= au moins 90% de particules de carbone éliminées de la surface membranaire
25 4= plus de 95% de particules de carbone éliminées de la surface membranaire

- 30 - Test 2: par rinçage par circulation d'eau: la membrane utilisée, après avoir subi le premier rinçage, est placée dans un courant d'eau (environ 1 l/min sous une pression de 2 bars) à 10 cm de l'arrivée d'eau. L'évaluation pour ce test se fait visuellement selon l'échelle de notes suivante:

- 35 1= pas de modification du nombre de particules de carbone éliminées par rapport au premier test de rinçage

2 = moins de 50% de particules de carbone éliminées après les deux tests de rinçage

3 = au moins 95% du nombre initial de particules de carbone éliminées de la surface membranaire

5

- Test 3: par rinçage par circulation d'eau et par frottement: après le test 2, la membrane est maintenue sous circulation d'eau et on effectue un nettoyage mécanique par frottement manuel. L'évaluation pour ce test se fait visuellement selon l'échelle de notes suivante:

10

1 = au moins 99% du nombre initial de particules de carbone éliminées de la surface membranaire après frottement manuel

2 = au moins 95% du nombre initial de particules de carbone éliminées sous frottement manuel.

15

Les résultats de ces test d'adhésion sont reportés dans le tableau V.

Tableau IV

Membrane	Seuil de coupure kD	Charge électrique	Couleur	DCO ppm
Départ	----	----	Noire	65
PVDF-3065	30-40	0	Jaunâtre	58
PES-3028	10	0	Jaunâtre	53
PES-3028	100	0	Jaunâtre	38
A-3038	40	< 0	Jaunâtre	45
A-3042	50	< 0	Jaunâtre	34
A-3050	50	> 0	Incolore	32

20

Tableau V

Membrane	Seuil de coupure kD	Charge électrique	Adhésion des particules de carbone		
			Test 1	Test 2	Test 3
PVDF-3065	30-40	0	1	1	1
PES-3028	100	0	1	1	1
A-3038	40	< 0	3	3	2
A-3042	50	< 0	4	3	2
A-3050	50	> 0	3	3	2

5 Le tableau IV montre d'une manière inattendue que les membranes d'ultrafiltration hydrophiles à base de copolymères d'acrylonitrile présentant une surface membranaire chargée électriquement présentent le meilleur pouvoir de séparation et permettent d'obtenir l'élimination totale des particules de carbone avec un seuil de coupure relativement bas. Ainsi est supprimée l'éventuelle dégradation physique due à une

10 accumulation de composés relargués par le film. De plus, la membrane d'ultrafiltration à base de copolymères d'acrylonitrile 3050 avec une charge de surface positive permet d'obtenir des eaux de lavage décolorées puisque les colorants s'adsorbent à sa surface. Cette membrane permet donc de supprimer les problèmes de teinte résiduelle. La

15 membrane d'ultrafiltration à base d'acrylonitrile chargée positivement présente après son utilisation une coloration jaunâtre due à l'accumulation des colorants présents dans les eaux de lavage traitées. La couleur initiale de la membrane est obtenue par un rinçage avec une solution d'HCl 1N pendant 30 minutes.

Le tableau V montre bien les avantages des membranes hydrophiles présentant une charge de surface par rapport aux membranes hydrophobes neutres. Avec les

20 membranes hydrophobes, on observe un très important dépôt de particules de carbone, ce dépôt ne pouvant pas être éliminé facilement par un simple rinçage à l'eau. Il est nécessaire d'effectuer un frottement manuel pour parvenir à nettoyer correctement la surface des membranes hydrophobes. Pour les membranes hydrophiles, un simple rinçage à l'eau suffit, ce qui permet une grande facilité

25 d'entretien.

EXEMPLE 3

On utilise un appareil de traitement pour les films Eastman Color Negative® commercialisés par Eastman Kodak, dans lequel on traite une quantité équivalente de produits Eastman Kodak et d'autres produits comprenant des particules de carbone présentant une taille moyenne similaire aux produits Eastman Kodak (0,41 à 0,42 μm). Néanmoins, les particules de carbone présentes dans les eaux de lavage des autres produits sont plus grosses que celles issues du traitement des produits Eastman Kodak.

On prélève un échantillon des eaux de lavage issues du traitement pour éliminer la couche dorsale de ces films et on le traite dans les conditions de l'exemple 2. Seules les membranes d'ultrafiltration hydrophiles à base de copolymères d'acrylonitrile sont testées. Les essais sont répétés sur deux cycles, sans rincer les membranes entre deux cycles, pour évaluer la tendance au colmatage desdites membranes.

On mesure les flux du perméat pour chaque cycle et on calcule leur variation entre deux cycles. Les résultats figurent dans le tableau VI.

Tableau VI

Membrane	Pression (Bars)	Flux du perméat (l/hm ²)	Variation %
A-3038 / cycle 1	5	504	---
A-3038 / cycle 2	5	435	14
A-3042 / cycle 1	7	862	---
A-3042 / cycle 2	7	814	6
A-3050 / cycle 1	5	564	---
A-3050 / cycle 2	5	562	0

Les membranes d'ultrafiltration à base de copolymères d'acrylonitrile 3042 et 3050 présentent une bonne reproductibilité du flux du perméat et une faible tendance au colmatage. L'augmentation du flux du perméat par rapport à l'exemple 2 est due à l'augmentation de la taille des particules de carbone provenant du mélange de films d'origines différentes.

EXEMPLE 4

On prélève dans un appareil de traitement de films Eastman Color Negative® traitant seulement des produits ECN® un échantillon des eaux de lavage issues du traitement pour éliminer la couche dorsale d'un film ECN®. Cet échantillon est traité dans les conditions de l'exemple 2 dans une cellule de Berghof® telle que décrite antérieurement. Seules les membranes d'ultrafiltration à base de copolymères d'acrylonitrile 3042 (50 kD, charge<0) et 3050 (50 kD, charge>0) sont testées pour évaluer l'influence de la pression sur le flux du perméat. Les résultats figurent dans le tableau VII.

Tableau VII

Membrane	Pression (Bars)	Flux du perméat (l/hm ²)
A-3042 / cycle 1	5	414
A-3042 / cycle 2	7	709
A-3050 / cycle 1	5	487
A-3050 / cycle 2	7	440

En général, plus la pression est élevée et plus le flux du perméat est élevé. Pour la membrane à base d'acrylonitrile 3050, le flux du perméat semble relativement moins sensible aux variations de pression que la membrane à base d'acrylonitrile 3042.

20 EXEMPLE 5

Les eaux de lavage issues du traitement pour éliminer la couche dorsale d'un film ECN® sont traitées en utilisant une unité d'ultrafiltration PLEIADE UFP 10 commercialisée par Rhodia Orelis, et équipée de la membrane à base de copolymères d'acrylonitrile 3050 (16 modules développant une surface de 1,75 m²). L'unité de filtration est montée en circuit fermé avec l'appareil de traitement des films ECN® (cf. Fig. 1) pour permettre un procédé de filtration en continu des eaux de lavage récupérées dans la cuve intermédiaire 14 où est envoyé le trop-plein de la cuve de premier lavage 10. Au départ, la cuve intermédiaire 14 est alimentée en eau fraîche et la pompe 17 est

réglée pour obtenir un débit d'eau de 3 l/min au niveau des buses 11 créant les jets d'eau pour l'élimination de la couche dorsale. Deux expériences sont menées. Dans l'essai 5a, on apporte initialement 50 litres d'eau fraîche dans la cuve intermédiaire, pour un essai de 105 minutes permettant le traitement de 427 mètres de film. Dans l'essai 5b, on

5 apporte initialement 100 litres d'eau fraîche dans la cuve intermédiaire. Au départ, l'eau fraîche traverse l'unité d'ultrafiltration pour équilibrer la membrane puis est amenée dans la cuve de premier lavage 10 au moyen des buses 11.

Ensuite 100% de l'eau recyclée est réutilisée sans addition d'eau fraîche supplémentaire au cours des essais.

- 10 On mesure la pression du rétentat à la sortie de l'unité d'ultrafiltration ainsi que le débit du perméat, c'est-à-dire le débit de l'eau qui va alimenter la cuve de premier lavage. Les résultats sont indiqués dans le tableau VIII.

Tableau VIII

15

Temps (min)	Essai 5a		Essai 5b	
	Pression (bars)	Eau l/min	Pression (bars)	Eau l/min
0	0,70	3,1	0,60	3,2
15	0,70	3,1	0,60	3,2
30	0,80	3,0	0,60	3,2
45	0,95	2,9	0,70	3,2
60	1,20	3,1	0,80	3,0
75	1,40	2,9	0,90	3,0
90	1,65	3,1	1,00	3,0
105	2,30	3,0	1,10	3,0
120	4,00	2,3	1,30	3,1

- On obtient de meilleures conditions de filtration avec un volume de 100 litres d'eau fraîche apporté au départ dans la cuve intermédiaire. Un important volume d'eau fraîche au départ permet de diluer le trop-plein de la cuve de premier lavage contenu
- 20 dans la cuve intermédiaire et ainsi de réduire la pression au niveau du rétentat et de la membrane (1,3 bars au lieu de 4 bars), et de ce fait réduire les risques de colmatage de la membrane.

Les conditions de traitement sont décrites dans le "Manual for Processing Eastman Motion Picture Films, Process H 24", EKC, 1990, pour le traitement des films

ECN®. Les mesures sensitométriques sont effectuées pour deux types de films ECN®, à savoir le film 5274 VISION 200T et le film 5289 VISION 800T. La sensitométrie est mesurée au départ du processus (juste après avoir alimenté en eau fraîche la cuve de premier lavage) et au bout de 105 minutes correspondant au traitement de 374 mètres de film, les eaux de lavage issues de la cuve de premier lavage ayant été traitées selon l'invention et recyclées à 100% dans la cuve de premier lavage.

Les résultats sont représentés dans le tableau IX.

Tableau IX

10

		5274 VISION 200T		5289 VISION 800T	
Paramètres		Eau fraîche dans la cuve de 1 ^{er} lavage	Eau recyclée dans la couche de 1 ^{er} lavage	Eau fraîche dans la cuve de 1 ^{er} lavage	Eau recyclée dans la cuve de 1 ^{er} lavage
Dmin	Rouge	0,160	0,169	0,178	0,189
	Vert	0,588	0,595	0,578	0,587
	Bleu	0,898	0,908	0,919	0,941
Rapidité	Rouge	511,4	512,8	565,8	568,0
	Vert	524,7	525,7	572,0	574,8
	Bleu	512,1	513,7	552,9	554,8
Contraste	Rouge	0,448	0,470	0,470	0,477
	Vert	0,489	0,504	0,550	0,555
	Bleu	0,538	0,556	0,551	0,565

Dmin = densité minimale correspondant à une partie du film non exposé (support + voile).

Rapidité = $100 \times (3 - \log H)$, H étant la luminance au point de densité 0.20 + Dmin.

Contraste = pente de la droite des moindres carrés entre le point de densité Dmin + 0,20 et celui correspondant à une luminance supérieure de +1,35 Log H.

Le tableau IX montre clairement que l'on n'observe sur les films ECN® développés aucune différence significative sensitométrique ni aucun défaut physique. Le procédé selon l'invention permet de diminuer la consommation d'eau au moins de 24 l/m² à 6,7

l/m² au niveau du traitement pour éliminer la couche dorsale. Des résultats similaires ont été observés avec l'essai 5a.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de recyclage des eaux de lavage issues du traitement d'un film pourvu d'une couche dorsale à base de particules de carbone, qui comprend notamment un traitement par lavage pour éliminer ladite couche dorsale à base de particules de carbone, dans lequel on filtre lesdites eaux de lavage pour éliminer au moins lesdites particules de carbone par ultrafiltration en utilisant une membrane d'ultrafiltration hydrophile dont la surface est chargée électriquement.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite membrane d'ultrafiltration présente un angle de mouillage inférieur à 70°.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite membrane d'ultrafiltration présente un angle de mouillage compris entre 10 et 60°.
- 4 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite membrane d'ultrafiltration est réalisée dans un matériau hydrophile choisi parmi le groupe comprenant les polymères et copolymères à base d'acrylonitrile, d'acide acrylique, et l'acétate de cellulose.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise un module d'ultrafiltration tangentielle.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise une membrane d'ultrafiltration hydrophile présentant une surface membranaire chargée positivement pour éliminer en outre les colorants.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite membrane d'ultrafiltration présente un seuil de coupure compris entre 40 et 50 kD.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on nettoie ladite membrane d'ultrafiltration par rinçage à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique.

- 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on préfiltre les eaux de lavage sur un filtre à base de polypropylène.

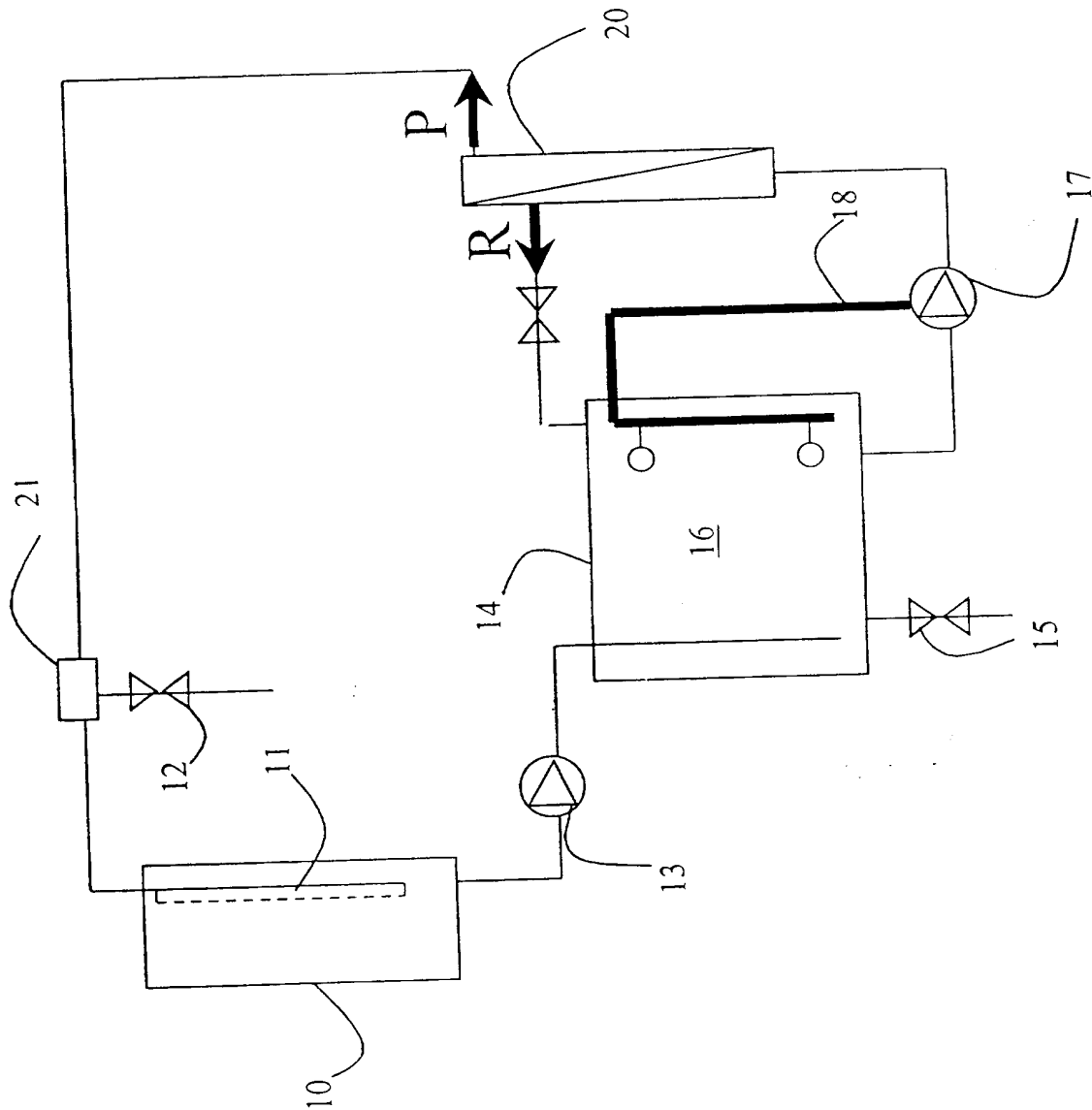


FIG. 1

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260699

Vos références pour ce dossier (facultatif)		81745	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		01-21379	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE DE RECYCLAGE DES EAUX DE LAVAGE ISSUES DU TRAITEMENT D'UN FILM			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
EASTMAN KODAK COMPANY			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MARTIN	
Prénoms		Didier, Jean	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	
	Code postal et ville	71102	CHALON-SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE	
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Chalon, le 1er février 2001 Anne-Claire HONORE			

